

DEGRADACIÓN TÉRMICA DINÁMICA DE PVC SINTETIZADO CON CATALIZADOR TITANOCENO Y PVC COMERCIAL

V. H. Ponce¹, R. Benavides^{1*}, G. Cadenas¹, B. M. Huerta¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo Coahuila 25100, México,
*robertob@ciqua.mx

Muestras de PVC de origen comercial (sintetizado en suspensión) y PVC sintetizado en solución con catalizador titanoceno de medio sándwich se sometieron a un estudio de degradación mediante análisis termogravimétrico, en ambiente inerte y a varias rampas de temperatura, introduciendo dos niveles de muestra: 2 y 10 mg. Los resultados muestran diferencias notables en la primera etapa de degradación, que corresponde principalmente a la liberación de ácido clorhídrico, tanto para cada material como para cada tamaño de muestra. El PVC de origen comercial tiene pérdida en peso más temprana que su homólogo sintetizado en laboratorio, mostrando claramente 2 etapas de liberación de ácido clorhídrico, ambas independientes de la cantidad de muestra analizada. La obtención de Energías de Activación y el seguimiento de las derivadas de los termogramas obtenidos, sugieren que el monitoreo de la degradación del PVC con diferentes rampas de calentamiento y en ambiente inerte, debe sujetarse a una cantidad de muestra mínima, lo cual provee mayor información de todos los aspectos posibles del desempeño del material degradado bajo éstas condiciones.

INTRODUCCIÓN

La degradación térmica del Poli(cloruro de vinilo) es un tema ampliamente estudiado^{1, 2} y se conoce que durante este proceso se libera principalmente ácido clorhídrico y benceno, y en menor cantidad compuestos aromáticos superiores, como naftaleno y antraceno, así como algunos dioxanos.^{3,4} La gran mayoría de las investigaciones apuntan a una liberación temprana de un átomo de cloro, que mediante la extracción de un átomo de hidrógeno se convierte en ácido clorhídrico, el cual cataliza la liberación de más ácido clorhídrico, estableciendo así una degradación de carácter autocatalítico, llamada comúnmente de zipper, por la liberación consecutiva de moléculas de ácido desde la cadena principal.

El cloro lábil se produce durante la polimerización del monómero cloruro de vinilo, debido a errores en dicho proceso, se presenta como insaturaciones cloroalílicas, cloro terciario en ramificación y estructuras cabeza-cabeza,⁵ incluso la fracción isotáctica ha sido señalada como cloro lábil.⁶ El rastreo del cloro lábil constituye por tanto una fuente real de la medida de resistencia a la degradación térmica de cualquier PVC, este rastreo se puede hacer por degradación isotérmica⁷⁻⁹ ó mediante rampas de temperatura,^{3, 10, 11} obteniendo en cada caso conclusiones que no necesariamente coinciden.

Por otra parte, los catalizadores metallocenos son capaces de producir polímeros controlando la ramificación, tacticidad y unión de monómeros cabeza-cola, como ejemplo se pueden citar el polipropileno sindiotáctico y el poliestireno sindiotáctico; por esta razón se cree que la síntesis de PVC por estos catalizadores puede dar como resultado un polímero con poco o total ausencia de errores de polimerización, aunado a esto se han publicado algunos trabajos de síntesis de PVC con el sistema Cp^*TiX_3/MAO ($X = Cl, OCH_3, OPh$ ó OC_4H_9)¹²⁻¹⁴ sin entrar en detalle de la resistencia a la degradación térmica del material obtenido, lo que ofrece un área de investigación fresca y llena de promesas.

EXPERIMENTAL

El PVC se sintetizó con tricloroindeniltitano activado con metilaluminoxano [MAO/IndTiCl₃] en una relación molar de 10, de acuerdo a procesos y condiciones ya establecidas anteriormente¹⁵. El PVC comercial se obtuvo de una muestra preparada a 60°C por suspensión, con un valor K=68. La

degradación de ambos materiales se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico, utilizando un Analizador Termogravimétrico DuPont modelo 951, con rampas de 2, 5, 10, 15 y 20°C/min y un intervalo de 30 a 600°C, utilizando cantidades de muestra de 2 y 10 ± 0.5 mg. El flujo de nitrógeno fue de 50 cm³/min.

La medición de tacticidad se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en un equipo JEOL Eclipse de 300 MHz a 50°C, el disolvente utilizado fue THF-d8 libre de peróxidos. La medición de peso molecular e índice de polidispersidad se realizó en un equipo Hewlett-Packard HPLC 1100, con tres columnas de tamaño de poro de 5 y 10 Å. El detector utilizado fue de índice de refracción, calibrando con estándares de poliestireno y una fase móvil de tetrahidrofurano. La Temperatura de transición vítrea (Tg) se obtuvo en un equipo TA Instruments MDSC 2920, con una rampa de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno, se leyó el resultado en el segundo ciclo de calentamiento. El área superficial se midió en un equipo Quantachrome, a través del programa Autosorb 1.19 después de linearizar a través del modelo BET la curva adsorción-desorción obtenida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tanto el PVC de origen comercial (PVC Com) como el PVC sintetizado con catalizador metaloceno (PVC Met) se sometieron a un estudio general antes de desarrollar el estudio de degradación por TGA, los resultados se pueden ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los materiales a degradar

	Mn (g/mol)	IP (Mw/Mn)	Área superficial (m ² /g)	Tg (°C)	Tacticidad (% triadas)		
					rr	mr	mm
Com	97,126	1.62	3.01	88.6	33.69	50.06	16.25
Met	23,478	1.82	22.68	87.7	36.83	49.53	13.64

Se observa que tanto la tacticidad como la temperatura de transición vítrea de cada polímero tienen una diferencia muy pequeña. Por otra parte, el peso molecular y el área superficial dan a conocer diferencias muy grandes, la muestra comercial se eleva cuatro veces sobre el PVC Met, mientras que éste último tiene un área superficial 7.5 veces mayor sobre el primero; ambas desigualdades son producto del origen del material. La polimerización en suspensión por medio de radicales libres permite la formación de pequeñas partículas porosas y altos pesos moleculares, mientras que la polimerización en solución por coordinación permite la formación de agregados con porosidad alta y pesos moleculares medios.

Con la intención de conocer la resistencia a la temperatura de cada una de las muestras, estas fueron examinadas por medio de análisis termogravimétrico, con una rampa de 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, además se controló la cantidad de muestra a 2 y 10 mg, esto con el fin de conocer el comportamiento del material con respecto a la liberación de ácido clorhídrico, que es la primera etapa de pérdida en peso que se observa en la Figura 1.

Se observan dos etapas principales de pérdida en peso, la primera corresponde principalmente a liberación de HCl, mientras que la segunda corresponde en gran mayoría a liberación de productos aromáticos.⁴ Cada pérdida en peso se muestra en su derivada y cada derivada tiene un punto máximo, que se traduce en la máxima rapidez de pérdida en peso, según sea el caso. Observando estos máximos se advierte que, independientemente de la cantidad de muestra, el PVC Met tiene los puntos máximos de rapidez de pérdida de HCl a mayor temperatura, con respecto al PVC Com. Además de esto, resalta que la derivada de pérdida de HCl del PVC Com a 10 mg de muestra tiene un hombro a la derecha, que

se traduce en un segundo proceso de liberación de HCl parcialmente oculto por el primero. Una observación mas detallada resalta el hecho de que la cantidad de ácido clorhídrico liberado en la primera etapa de pérdida de material no es la misma para ambas muestras, nuevamente el PVC Met tiene propiedades superiores a su contraparte, siendo esta diferencia de 6% bajo 10 mg de muestra y de 4% a 2 mg de muestra, aproximadamente.

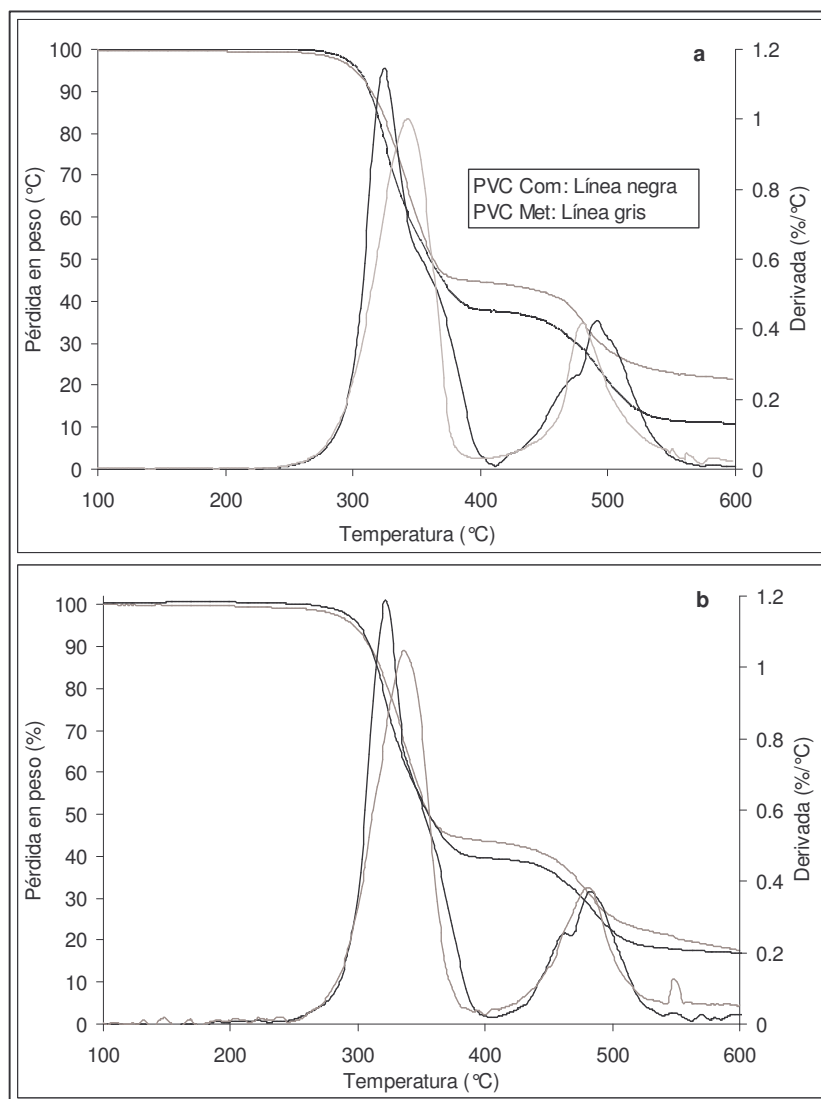


Figura 1. Termogramas de PVC Com y PVC Met (a) 10 mg de muestra y (b) 2 mg de muestra

La presencia y ausencia del hombro sobrelapado en la misma muestra de PVC ha sido ya observada anteriormente al existir diferencias en la cantidad de muestra,¹¹ pero sin ahondar en el tema. Este hombro sobrelapado ha sido atribuido a diferentes fenómenos: uno es que cada pico corresponde a dos conformaciones de átomos de cloro, de las cuales una tiene mayor resistencia a la temperatura que la otra;¹⁶ otra posibilidad es que cada pico corresponda mas bien a las dos formas de enlace posible del monómero, ya sea cabeza-cola y cabeza-cabeza, de las cuales la última tiene una resistencia menor a la degradación.³

Conociendo entonces estas diferencias esenciales entre los materiales estudiados, se realizaron estudios de termogravimetría a rampas de calentamiento de 2, 5, 10, 15 y 20°C/min para cada material,

a tamaños de muestra de 10 y 2 mg; obteniendo los máximos de derivada y las energías de activación, de acuerdo al método ASTM E 1641-94; los resultados se observan en la Figura 2.

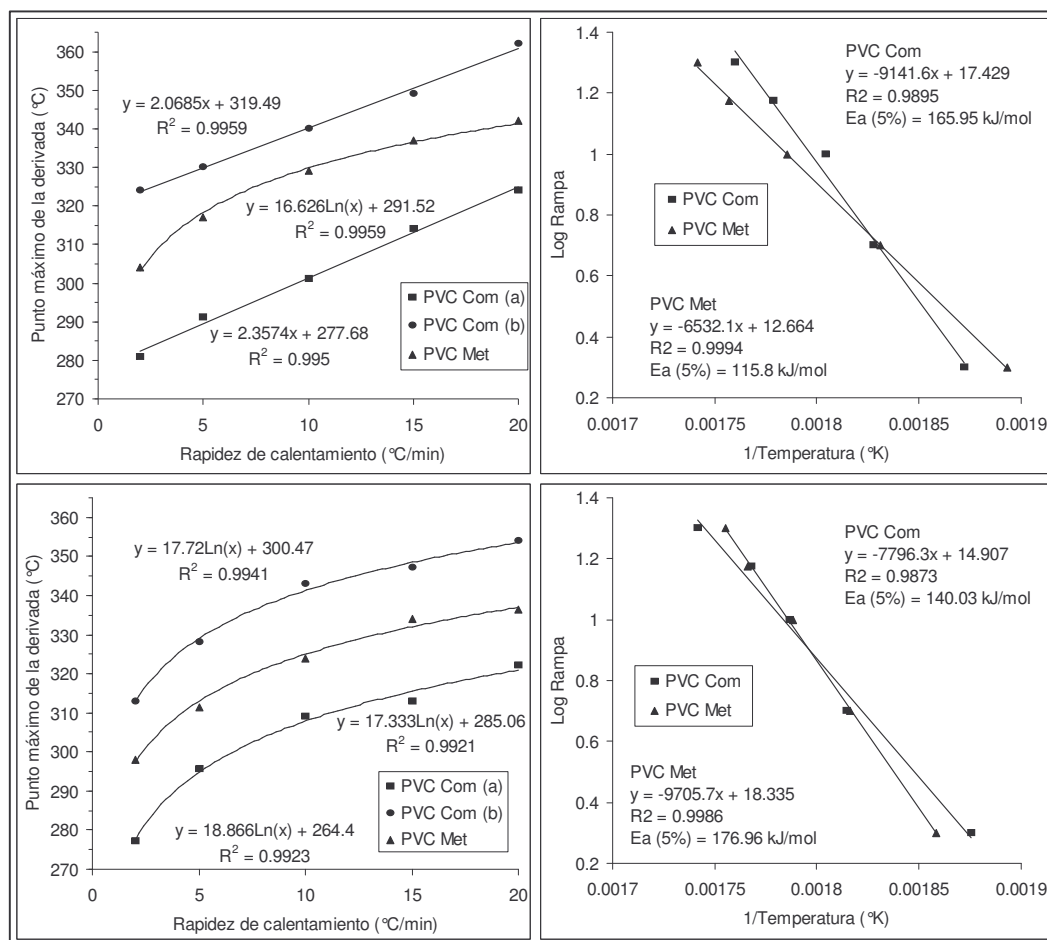


Figura 2. Puntos máximos de derivada de pérdida de HCl (parte izquierda) y energías de activación (parte derecha) a 10 mg de muestra (parte superior) y 2 mg de muestra (parte inferior)

El PVC Com tuvo en todos los casos dos picos superpuestos de derivada correspondiente a la pérdida de HCl, por lo tanto se deconvolucionaron estos picos, formando el punto (a) correspondiente al pico de temperatura mas baja, y el punto (b), correspondiente al pico de temperatura mas alta. Los datos, producto de esta deconvolución, se observan en la parte izquierda de la Figura 2; mas en detalle se puede ver que los picos de las derivadas mencionadas se adaptan a un proceso logarítmico, si la cantidad de muestra es de 2 mg. Sin embargo, al modificar esta cantidad a 10 mg, solo el pico del PVC Met sigue logarítmico, pero los picos del PVC Com se deconvolucionan a líneas rectas, sugiriendo que la cantidad de muestra es determinante para permitir la evolución total del subproceso de liberación de HCl. En el lado derecho de la figura se observan las gráficas de Arrhenius con sus correspondientes energías de activación, las cuales son un tanto contradictorias, ya que el PVC Com tiene una $E_{a5\%}$ de ~166 kJ/mol si la cantidad de muestra es de 10 mg, esta propiedad disminuye a ~140 kJ/mol si dicha cantidad de muestra disminuye a 2 mg, como recomienda la norma ASTM mencionada. Lo contrario sucede con el PVC Met, su $E_{a5\%}$ es de ~116 kJ/mol a 10 mg de cantidad de muestra, aumentando a ~177 kJ/mol si dicha cantidad disminuye a 2 mg. La interpretación de estos resultados es que la cantidad de muestra de PVC (independientemente del origen de ésta) introducida la charola

portamuestras del TGA, determina y modifica fenómenos de difusión de calor, modificando entonces la energía necesaria para iniciar la liberación de ácido clorhídrico y por tanto la energía de activación.

CONCLUSIONES

La muestra de PVC Comercial tiene un subproceso de liberación de ácido clorhídrico que se puede ver por análisis termogravimétrico, aún utilizando una cantidad de muestra pequeña, el cuál se resuelve claramente del proceso principal al incrementar la cantidad a 10 mg. Lo anterior no se observa para el PVC obtenido por síntesis con titanoceno de medio sándwich, sugiriendo que este carece ó posee menor cantidad de estructuras C-Cl lábiles. Las energías de activación obtenidas son contradictorias al comparar entre los materiales y modificando la cantidad de muestra evaluada, de lo que se deduce que hay que contemplar fenómenos de difusión de calor cuando se analiza PVC por termogravimetría. Resultados adicionales relativos a la cantidad de muestra y modificación de atmósfera aplicada serán publicados posteriormente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo 41086-Y otorgado y por la beca concedida a V.H. Ponce.

REFERENCIAS

- 1.- Hjerberg T. y Sorvik E., en *Degradation and Stabilization of PVC*, E. D. Owen, Elsevier Applied Science Publishers, Londres y New York, 1984; capítulo 5
- 2.- Starnes W. H., *Progress in Polymer Science*, 1995, 12, 2133
- 3.- Miranda R., Yang J., Roy C. y Vasile C., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64, 127
- 4.- Miranda R., Pakdel H., Roy C., Darmstadt H. y Vasile C., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 67, 107
- 5.- Starnes W. H. y Girois S., *Polymer Yearbook*, 1995, 12, 105
- 6.- Starnes W. H. Developments in Polymer Degradation, Grassie N., Applied Science Publishers, Londres y New York, 1981, Vol. 3
- 7.- Benavides R., Castillo B., Castañeda A., López G. y Arias G., *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73, 417
- 8.- Joost P., Hillemans M., Christel M., Colemonts J., Robert J. y Bert J., *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 42, 323
- 9.- Ponce-Ibarra V. H., Benavides R., Cadenas-Pliego G., Palos-Pizarro I., Huerta B. M., *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 499
- 10.- Marcilla A. y Beltrán M., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 48, 219
- 11.- Bockhorn H., Hornung A., y Hornung H., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 50, 77
- 12.- Endo K., Kaneda N., Waku H., Saitoh M. y Emori N., *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2001, 7, 177
- 13.- Endo K., y Saitoh M., *Macromolecules Rapid Communications*, 2002, 23, 913
- 14.- Endo K., y Saitoh M., *Journal of Polymer Science*, 2003, A41, 248
- 15.- V. H. Ponce, Tesis Doctorado, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2005
- 16.- Millán J., Martínez G., Jimeno M., Tiemblo P., Mijangos C. y Elvira J., *Makromol. Chem., Makromol Symp.*, 1991, 48/49, 103